

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

D1

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b> A01N 25/22, 25/04 // (A01N 25/22 A01N 39/02, 43/00, 43/653 A01N 43/76, 43/78)	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 91/06215 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 16. Mai 1991 (16.05.91)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP90/01799 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 24. Oktober 1990 (24.10.90)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 39 35 977.8      28. Oktober 1989 (28.10.89)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> HEINRICH, Rudolf [DE/DE]; Taunusstraße 19, D-6233 Kelkheim (DE). MAIER, Thomas [DE/DE]; Rauenthaler Weg 22, D-6000 Frankfurt am Main (DE). SCHUMACHER, Hans [DE/DE]; Claudiusstraße 4, D-6093 Flörsheim am Main (DE).		<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> SELECTIVE HERBICIDES  <b>(54) Bezeichnung:</b> SELEKTIVE HERBIZIDE MITTEL  <b>(57) Abstract</b> <p>The herbicides disclosed are stable compositions in the form of emulsion concentrates and containing: a) one or more herbicidal phenoxyphenoxy or heteroaryloxy-phenoxy carboxylic acid esters, b) one or more optionally substituted 1-aryl-3-alkoxydcarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazoles, c) one or more carboxylic or phosphoric acid esters of aliphatic mono-, di- or polyalcohols as stabilizing agents, d) one or more organic solvents, in particular a preponderance of aromatic solvents, e) one or more emulsifying agents and, optionally, wetting agents and other usually used additives.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die erfindungsgemäßen Mittel sind stabile Formulierungen auf Basis von Emulsionskonzentraten und enthalten: a) einen oder mehrere herbizide Phenoxyphenoxy- oder Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäureester, b) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der gegebenenfalls substituierten 1-Aryl-3-alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazole, c) ein oder mehrere Carbonsäure- oder Phosphorsäureester von aliphatischen Mono-, Di- oder Polyalkoholen als stabilisierendes Agens, d) ein oder mehrere organische Lösungsmittel, insbesondere mit einem überwiegenden Teil an aromatischen Lösungsmitteln, und e) ein oder mehrere Emulgatoren und gegebenenfalls Netzmittel und übliche Zusatzstoffe.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark				

## Selektive herbizide Mittel

Die Erfindung betrifft neue flüssige selektive herbizide Mittel, die Wirkstoffe aus der Gruppe der Phenoxy-Herbizide und der gegebenenfalls substituierten 1-Aryl-3-alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazole in Form chemisch und anwendungstechnisch stabiler Emulsionskonzentrate enthalten.

Es ist bekannt, Verbindungen aus der Gruppe der Phenoxy-phenoxy-Herbizide und der Benzoxazolyloxy-phenoxy-Herbizide mit anderen selektiv herbizid wirkenden Verbindungen oder mit Kulturpflanzen schützenden Mitteln (Safenern) zum Zwecke einer Optimierung des Wirkungsspektrums zu chemisch und anwendungstechnisch stabilen Fertigformulierungen zu kombinieren.

Aus EP-A-0174562 (US-A-4,639,266) ist unter anderem bekannt, Benzoxazolyloxy-phenoxy-Herbizide, wie z.B. 2-(4-(6-Chlor-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxapropethyl) mit Safenern aus der Gruppe der gegebenenfalls substituierten 1-Aryl-3-alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazol-Verbindungen in der Weise zu kombinieren, daß der Spritzbrühe kurz vor der Applikation des Fenoxapropethyl entsprechende Anteile einer Formulierung des genannten 1,2,4-Triazols zugesetzt werden, um auf diese Weise die vorteilhaften biologischen Eigenschaften der Kombination beider Wirkstoffe zu nutzen. Dieses Verfahren ist jedoch umständlich und zeitraubend und kann in der Praxis leicht zu Fehldosierungen führen.

Es bestand daher die Aufgabe, diese Schwierigkeiten zu umgehen und biologisch wirksame, homogene und chemisch sowie anwendungstechnisch stabile Zubereitungen dieser beiden Wirkstoffe herzustellen, die den in der Praxis gestellten Anforderungen entsprechen.

Dabei war insbesondere zu beachten, daß sich die beiden Wirkstoffklassen in Gegenwart üblicher Formulierungshilfsmittel und Stabilisatoren bei erhöhten Lagertemperaturen gegenseitig negativ beeinflussen können und sich dann, vor allem bei längeren Lagerzeiten, chemisch merklich verändern und zu biologisch weniger wirksamen oder gar unwirksamen Komponenten führen. Diese Nachteile werden mit der vorliegenden Erfindung überwunden.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flüssige selektiv herbizide Mittel auf Basis von Emulsionskonzentraten, dadurch gekennzeichnet, daß sie

15 a) einen oder mehrere herbizide Phenoxyphenoxy- oder Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäureester,

b) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der gegebenenfalls substituierten 1-Aryl-3-alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazole,

20

c) ein oder mehrere Carbonsäure- oder Phosphorsäureester von aliphatischen Mono-, Di- oder Polyalkoholen als stabilisierendes Agens,

25 d) ein oder mehrere organische Lösungsmittel, insbesondere mit einem überwiegenden Teil an aromatischen Lösungsmitteln, und

30 e) ein oder mehrere Emulgatoren und gegebenenfalls Netzmittel und übliche Zusatzstoffe enthalten.

Als herbizide Phenoxy- oder Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäureester (Komponente a) können beispielsweise die bekannten gegebenenfalls substituierten  
35 Phenoxyphenoxy-, Chinoxalyloxyphenoxy-, Pyridyloxyphenoxy-,

Benzoxazolyloxyphenoxy- oder Benzthiazolyloxyphenoxy-carbonsäureester, in Form der reinen optischen Isomeren oder als Isomerengemische (z.B. Racemate) eingesetzt werden. Die Verbindungen sind beispielsweise in  
5 DE-A 2,136,828 (US-A 4,238,626); DE-A 2,223,894 (US-A 3,954,442); GB-PS 2,0432,539; GB-PS 1,599,121; DE-A 2,640,730 (US-A 4,130,413) beschrieben. In Frage kommen insbesondere die (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl-, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)Alkenyl- oder (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)Alkynyl-ester.

10

Geeignete Herbizide der Komponente a) sind beispielsweise die Wirkstoffe

15

2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),

2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,

20

2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,

2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,

25

4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-ensäureethylester,

30

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-pyridyl-2-oxy)-phenoxy)propionsäure-methylester- oder -2-ethoxyethylester (Haloxifop-methyl oder Haloxifop-2-ethoxy-ethyl),

35

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester,

WO 91/06215

2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-cxy)-phenoxy)-  
propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl),

5 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-  
propionsäureethylester (Fenthiaprop-ethyl),

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-  
propionsäuremethylester,

10 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-  
propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl),

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-  
propionsäureethylester (Quizalofop-ethyl),

15 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-  
propionsäureethylester.

20 Bevorzugt sind die genannten Wirkstoffe in der D,L- oder  
insbesondere der angereicherten oder reinen D-Form.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Mittel mit dem  
herbiziden Wirkstoff Diclofop-methyl oder Fenoxaprop-ethyl.  
Die obengenannten Wirkstoffe sind zum großen Teil auch in  
25 "The Pesticide Manual", 8. Aufl. 1987, British Crop  
Protection Council beschrieben.

Geeignete Verbindungen für die Komponente b) der  
erfindungsgemäßen Mittel sind die in der EP-A-0174562  
30 genannten Verbindungen, vorzugsweise die 1-(2,4-  
Dichlorphenyl)-3-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy)carbonyl-5-halogenalkyl-  
1,2,4-triazol-Verbindungen, insbesondere die 1-(2,4-  
Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-halogenalkyl-1,2,4-  
triazole, wobei der Halogenalkylrest vorzugsweise CCl<sub>3</sub>,  
35 CHCl<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> bedeutet.

Als Komponente c) mit stabilisierender Wirkung sind niedrigmolekulare Ester aus Carbonsäuren oder Phosphorsäure mit Alkoholen, Diolen oder Polyolen von besonderem Interesse, beispielsweise Ester aus aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonsäuren oder Phosphorsäure und linearen oder verzweigten aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoholen, -Diolen oder -Polyolen. Bevorzugt sind dabei Ester von Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Butansäure oder Pentansäure, insbesondere Essigsäure, oder von Orthophosphorsäure mit Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, i-, t- und 2-Butanol, n-, i- oder 2-Pentanol, n-, i- oder 2-Hexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol und Dodecanol, oder Diolen, wie Glykol, Propandiol, Butandiol und Hexandiol, oder Polyolen, wie Glycerin, Pentaerythrit und Hexit.

Bevorzugt sind insbesondere Phosphorsäureester wie Tri-n-butylphosphat oder Ester von Essigsäure mit C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen oder mit Diolen wie 1,4-Butandiol oder mit Triolen wie Glycerin, insbesondere die Ester Butylacetat, Pentylacetat, Hexylacetat, Heptylacetat, Nonylacetat, 1,4-Bis(acetoxy)-butan und Glycerintriacetat.

Als Komponente d) eignen sich beispielsweise organische Lösungsmittel wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische cyclische und acyclische Ketone, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Alkylenglykolmono- und -diester oder entsprechende Ether, insbesondere Lösungsmittel mit einem hohen Anteil an Aromaten.

Als aromatische Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Toluol, Xylole, höher siedende Aromatenfraktionen und Methylnaphthaline, und als Keton eignet sich insbesondere Cyclohexanon.

WO 91/06215

Als Komponente e) eignen sich übliche Emulgator n, vorzugsweise ein oder mehrere aus der Gruppe, nhaltend Alkylbenzolsulfonate, wie dodecylsulfonsaures Calcium, und Fettsäurepolyglykolester, wie ethoxyliertes Rizinusöl.

5 Gegebenenfalls enthaltene Netzmittel sind vorzugsweise aus der Gruppe der Alkylphenolpolyglykolether und Alkanolpolyglykolether.

Das erfindungsgemäß einsetzbare ethoxylierte Rizinusöl oder  
10 ethoxylierte Rizinussäure enthält insbesondere 20 bis 60 EO (EO = Ethylenoxyeinheiten). Beispielsweise können die Produkte ®Emulsogen EL 400 oder ®Emulsogen EL 360 (Fa. Hoechst AG) eingesetzt werden. Die Fettsäurepolyglykolester enthalten insbesondere 12-18  
15 C-Atome im Fettsäureteil. Die ethoxylierten Alkylphenole sind insbesondere Nonylphenole und enthalten vorzugsweise 20-200 EO. Zu diesen zählt beispielsweise ®Arkopal N 100 (Fa. Hoechst AG). Als Alkanolpolyglykolether sind bevorzugt ethoxylierte (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)Alkanole mit einem EO-Gehalt von 3 bis  
20 20 EO, z.B. ®Genapol X 060 (Fa. Hoechst AG) zu nennen. Von den genannten Emulgatoren und Netzmitteln eignen sich erfindungsgemäß besonders ethoxyliertes Rizinusöl und die Alkanolpolyglykolether.

25 Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können weitere übliche Zusatzstoffe für Emulsionskonzentrate enthalten, beispielsweise Stabilisatoren gegen Feuchtigkeit, wie beispielsweise Säureanhydride, substituierte Amine und Epoxyverbindungen wie epoxidiertes Leinöl oder Sojaöl.

30 Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel enthalten in der Regel 5-50 Gew.-%, bevorzugt 20-35 Gew.-% der Komponenten a) und b), 2-20 Gew.-%, insbesondere 5-15 Gew.-% Komponente c), ferner 5-40 Gew.-%, bevorzugt 10-25 Gew.-%  
35 Lösungsmittel sowie 10-30 Gew.-%, bevorzugt 15-25 Gew.-% Emulgatoren und Netzmittel.



Das Verhältnis der Wirkstoffkomponenten a) und b) zueinander ist in den Formulierungen bevorzugt von 5:1 bis 1:3. Die optimale Menge an Komponente c) hängt von der Menge an Wirkstoffen a) und b) ab und kann in Vorversuchen leicht ermittelt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel. Hierzu werden die obengenannten Komponenten in den erforderlichen Mengen bei Temperaturen von vorzugsweise 10° bis 60°C, zweckmäßigerweise bei Raumtemperatur oder leicht darüber, gemischt bis sich eine homogene Lösung der einzelnen Komponenten gebildet hat.

Zur praktischen Durchführung des Verfahrens wird zunächst das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in einem Kessel mit Rührer vorgelegt; anschließend gibt man die beiden Wirkstoffkomponenten a) und b) zu und rührt bis zu klaren Lösung. In diese läßt man langsam die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Komponente c) zufließen und setzt dann die Emulgatoren und gegebenenfalls Netzmittel und weitere Zusatzstoffe zu. Danach läßt man rühren, bis eine klare Lösung entsteht. Der gesamte Vorgang wird zweckmäßigerweise bei Raumtemperatur oder leicht darüber durchgeführt. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann auch anders sein.

Das hergestellte Emulsionskonzentrat, das einer praktisch wasserfreien Lösung der Komponenten a), b), c) und e) in dem organischen Lösungsmittel entspricht, ist hervorragend stabil gegen chemischen Abbau der Wirkstoffe und gegen Phasentrennungen, wie z.B. das Ausfallen von Komponenten, auch bei vergleichsweise hohen Wirkstoffgehalten. Sie sind deshalb sehr gut lagerstabil und für die Lagerung unter klimatisch ungünstigen Bedingungen, insbesondere auch bei hohen Temperaturen von 30 bis 50°C, geeignet.

Vor der biologischen Anwendung der Emulsionskonzentrate werden diese mit Wasser gemischt und ergeben anwendungstechnische einwandfreie Emulsionen, die in ihrer Wirksamkeit den im Spritztank hergestellten Kombinationen der gegebenenfalls formulierten Wirkstoffe a) und b) nicht nachstehen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

#### Beispiel 1

9,5 Gew.-% Fenoxaprop-P-ethyl (I) (D-Isomer von Fenoxaprop-ethyl) werden in 42 Gew.-% Xylol unter Rühren bei 25-30°C gelöst. Zu der klaren Lösung setzt man 4,7 Gew.-% 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol (II) und danach 12 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholpolyglykoläthers (mit 6 EO) und 6,8 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäurepolyglykolesters (mit 40 EO) zu und rührt bis zur klaren Lösung.

Zu dieser gibt man 5,0 Gew.-% epoxidiertes Sojaöl, 10,0 Gew.-% einer xylolischen Lösung des Ca-Salzes der Dodecylbenzolsulfonsäure und 10 Gew.-% Glycerin-triacetat und läßt 20 Minuten nachrühren.

Ein Teil der Probe wird 3 Monate bei 50°C gelagert und danach analytisch untersucht:

	Gehalt, Ausgangswert	Gehalt nach 3 Mon./50°C
Verbindung I	9,2 Gew.-%	9,1 Gew.-%
Verbindung II	4,6 "	4,6 "

#### Vergleichsbeispiel 1

Der Versuch aus Beispiel 1 wird wiederholt, wobei anstelle

von 10 Gew.-% Glycerin-triacetat die gleiche Menge Xylol zugesetzt wird. Die Probe wird benfalls 3 Monate bei 50°C gelagert und anschließend analytisch untersucht.

5		Gehalt, Ausgangswert	Gehalt nach 3 Mon./50°C
	Verbindung I	9,2 Gew.-%	8,6 Gew.-%
	Verbindung II	4,6 "	3,3 "

#### 10 Beispiel 2

12,5 Gew.-% Fenoxaprop-P-ethyl (I) (= D-Isomer von Fenoxaprop-ethyl) werden in 35 Gew.-% Xylol unter Rühren bei 25-30°C gelöst. Zu der klaren Lösung setzt man  
 15 8,8 Gew.-% 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol (II) und danach 10 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäurepolyglykoläthers (mit 8 EO) und 8,7 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäurepolyglykolesters (mit 40 EO) zu und rührt bis zur klaren Lösung. Zu dieser gibt man 5  
 20 Gew.-% epoxidiertes Leinöl, 10,0 Gew.-% einer xylolischen Lösung des Ca-Salzes der Dodecylbenzolsulfonsäure und 10 Gew.-% Phosphorsäure-tri-n-butylester und läßt ca. 20 Minuten nachrühren.

25 Ein Teil der Probe wird 3 Monate bei 50°C gelagert und danach analytisch untersucht:

		Gehalt, Ausgangswert	Gehalt nach 3 Mon./50°C
30	Verbindung I	11,8 Gew.-%	11,7 Gew.-%
	Verbindung II	8,2 "	8,2 "

#### Vergleichsbeispiel 2

35 Der Versuch aus Beispiel 2 wird wiederholt, wobei anstelle der 10 Gew.-% Phosphorsäure-tri-n-butylester die gleiche

Menge Xylol zugesetzt wird. Die Probe wird ebenfalls 3 Monate bei 50°C gelagert und anschließend analytisch untersucht.

5	Gehalt, Ausgangswert	Gehalt nach 3 Mon./50°C
Verbindung I	11,6 Gew.-%	9,9 Gew.-%
Verbindung II	8,1 "	6,5 "

#### 10 Beispiel 3

16,5 Gew.-% Fenthiaprop-ethyl (III) werden in 42 Gew.-% Xylol unter Rühren bei 25-30°C gelöst. Zu dieser klaren Lösung setzt man 8,2 Gew.-% 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-3-ethoxy-carbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol (II) und danach 5 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholpolyglykoläthers (mit 10 EO) und 6,3 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäurepolyglykolesters (mit 36 EO) zu und rührt bis zur klaren Lösung. Zu dieser gibt man 5 Gew.-% epoxidiertes Leinöl, 5 Gew.-% dodecylbenzolsulfonsaures Calcium und 12 Gew.-% Hexylacetat und läßt ca. 20 Minuten nachrühren.

Ein Teil der Probe wird 3 Monate bei 50°C gelagert und danach analytisch untersucht:

25	Gehalt, Ausgangswert	Gehalt nach 3 Mon./50°C
Verbindung III	15,6 Gew.-%	15,4 Gew.-%
Verbindung II	7,7 "	7,6 "

30

#### Vergleichsbeispiel 3

Der Versuch aus Beispiel 3 wird wiederholt, wobei anstelle der 12 Gew.-% Hexylacetat die gleiche Menge Xylol zugesetzt wird. Die Probe wird ebenfalls 3 Monate bei 50°C gelagert und anschließend analytisch untersucht.

	Gehalt, Ausgangswert	Gehalt nach 3 Mon./50°C
Verbindung I	15,5 Gew.-%	13,9 Gew.-%
Verbindung II	7,6 "	6,0 "

5

#### Beispiel 4

Man verfährt analog Beispiel 1, setzt als Triazolverbindung jedoch 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-dichlormethyl-1,2,4-triazol ein. Es wird ein vergleichbar stabiles Emulsionskonzentrat erhalten.

10

#### Beispiel 5

Man verfährt analog Beispiel 2, setzt jedoch als Triazolverbindung 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-1,2,4-triazol ein. Das erhaltene Emulsionskonzentrat ist über 3 Monate bei 50°C stabil und zeigt insbesondere keinen nennenswerten Abbau am Wirkstoffgehalt.

15

20

#### Biologische Beispiele

Die nach den Herstellungsbeispielen erhaltenen Emulsionskonzentrate werden mit Wasser auf die Anwendungskonzentration verdünnt und in Feldversuchen gegen monokotyle oder dikotyle oder mono- und dikotyle Unkräuter eingesetzt.

25

Die biologischen Untersuchungen zeigen, daß weder in der Pflanzenverträglichkeit noch in der herbiziden Wirkung nennenswerte Unterschiede zwischen den Fertigformulierungen und den im Spritztank hergestellten Kombinationen aus den einzelnen Wirkstoffen (Tankmischung) bestehen.

30

## Patentansprüche:

1. Flüssige herbizide Mittel auf Basis von Emulsionskonzentraten, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 5 a) einen oder mehrere herbizide Phenoxyphenoxy- oder Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäureester,
- b) ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der gegebenenfalls substituierten 1-Aryl-3-alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazole,
- 10 c) ein oder mehrere Carbonsäure- oder Phosphorsäureester von aliphatischen Mono-, Di- oder Polyalkoholen als stabilisierendes Agens,
- d) ein oder mehrere organische Lösungsmittel und
- 15 e) ein oder mehrere Emulgatoren und gegebenenfalls Netzmittel und übliche Zusatzstoffe enthalten.
- 20 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente a) gegebenenfalls substituierte Phenoxyphenoxy-, Chinoxalyloxyphenoxy-, Pyridyloxyphenoxy-, Benzoxazyloxyphenoxy- oder Benzthiazolyloxyphenoxy-carbonsäureester enthalten.
- 25 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente b) 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy)carbonyl-5-halogenalkyl-1,2,4-triazol-Verbindungen enthalten.
- 30 4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente c) Ester aus C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonsäuren oder Phosphorsäure und linearen oder verzweigten aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkohol n,-Diolen
- 35 oder-Polyolen enthalten.

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Lösungsmittel Toluol, Xylole, höhersiedende Aromatenfraktionen, Methylnaphthaline oder Cyclohexanon enthalten.
- 5
6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente e) übliche Emulgatoren und Netzmittel aus der Gruppe, enthaltend Alkylbenzolsulfonate, Fettsäurepolyglykolester, Alkylphenol- und Alkanolpolyglykoether, enthalten.
- 10
7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5-50 Gew.-% der Komponenten a) und b), 2-20 Gew.-% der Komponente c), 5-40 Gew.-% Lösungsmittel, 10-30 Gew.-% Emulgatoren und Netzmittel enthalten.
- 15
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß 20-35 Gew.-% Komponenten a) und b), 5-15 Gew.-% Komponente c), 10-25 Gew.-% Lösungsmittel, 15-25 Gew.-% Emulgatoren und Netzmittel enthalten sind.
- 20
9. Verfahren zur Herstellung eines nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 definierten herbiziden Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten a) bis e) bei 10 bis 60°C mischt, bis sich eine homogene Lösung aller Komponenten gebildet hat.
- 25
10. Verwendung der Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von wäßrigen herbiziden Emulsionen.
- 30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP90/01799

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>5</sup> : A01N 25/22, 25/04// (A01N 25/22, 39:02, 43:00, 43:653, 43:76, 43:78)		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>5</sup>	A01N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
Y	EP, A2, 0174562 (HOECHST AG) 19 March 1986, see page 8, line 18-page 9, line 23; page 12, line 1-line 14; page 14, line 20-page 15, line 11; page 32- page 39, claims 1,4-7 ---	1-10
Y	EP, A1; 0085922 (HOECHST AG) 17 August 1983, see claims ---	1-10
Y	EP, A1, 0102003 (S.I.P.C.A.M. S.P.A. SOCIETA ITALIANA PRODOTTI CHIMICI E PER L'AGRICOLTURA MILANO) 7 March 1984, see claims ---	1-10
Y	GB, A, 2176108 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 17 December 1986, see claims 1,2 -----	1-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report:
16 January 1991 (16.01.91)		6 February 1991 (06.02.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		



**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 90/01799**

SA 41132

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/11/90  
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0174562	19/03/86	AU-B- 581459	23/02/89
		AU-D- 4732285	20/03/86
		DE-A- 3525205	20/03/86
		JP-A- 61068474	08/04/86
		US-A- 4639266	27/01/87
EP-A1- 0085922	17/08/83	DE-A- 3203779	11/08/83
EP-A1- 0102003	07/03/84	US-A- 4814000	21/03/89
GB-A- 2176108	17/12/86	BE-A- 904874	03/12/86
		DE-A- 3618535	12/02/87
		FR-A- 2590119	22/05/87
		NL-A- 8601397	02/01/87

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01799

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl.5 A 01 N 25/22, 25/04/(A 01 N 25/22, 39:02, 43:00, 43:653 43:76, 43:78)		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	A 01 N	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
Y	EP, A2, 0174562 (HOECHST AG) 19 März 1986, siehe Seite 8, Zeile 18 - Seite 9, Zeile 23; Seite 12, Zeile 1 - Zeile 14; Seite 14, Zeile 20 - Seite 15, Zeile 11; Seite 32 - Seite 39, Ansprüche 1,4-7	1-10
Y	EP, A1, 0085922 (HOECHST AG) 17 August 1983, Siehe Ansprüche	1-10
Y	EP, A1, 0102003 (S.I.P.C.A.M. S.P.A. SOCIETA ITALIANA PRODOTTI CHIMICI E PER L'AGRICOLTURA MILANO) 7 März 1984, Siehe Ansprüche	1-10
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. Januar 1991		- 6 FEB 1991
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		MASO D. S. [Signature]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNG (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Quelle	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB. A, 2176108 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 17 Dezember 1986, siehe Ansprüche 1,2  -----  -----	1-10

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/01799

SA 41132

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/11/90.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0174562	19/03/86	AU-B- 581459	23/02/89
		AU-D- 4732285	20/03/86
		DE-A- 3525205	20/03/86
		JP-A- 61068474	08/04/86
		US-A- 4639266	27/01/87
EP-A1- 0085922	17/08/83	DE-A- 3203779	11/08/83
EP-A1- 0102003	07/03/84	US-A- 4814000	21/03/89
GB-A- 2176108	17/12/86	BE-A- 904874	03/12/86
		DE-A- 3618535	12/02/87
		FR-A- 2590119	22/05/87
		NL-A- 8601397	02/01/87

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EPO FORM P0473